

Kaliumdihydrogenphosphid, Eigenschaften und Reaktionsverhalten gegenüber Sauerstoff und Phosphor

Von

F. Knoll und G. Bergerhoff

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Februar 1966)

Die Lösung von KPH_2 in Dimethylformamid eignet sich zu zahlreichen physikalischen Messungen und chemischen Umsetzungen. Während mit Sauerstoff Phosphorsäuren verschiedener Oxydationsstufen entstehen, läßt sich nach der Reaktion mit P_4 ein tiefrotes, amorphes KP_5H_2 isolieren, dem nach Kernresonanzmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen die Struktur eines Pentaphosphids zukommt.

Solutions of KPH_2 in dimethyl formamide are suitable for numerous physical measurements and chemical reactions. While oxygen reacts forming acids of phosphorus at varying oxidation states, the reaction with P_4 yields a deep red, amorphous compound, KP_5H_2 . N. M. R. and molecular weight measurements indicate a pentaphosphide structure.

I. Einleitung

*Joannis*¹ synthetisierte bereits 1906 Kaliumdihydrogenphosphid durch Einleiten von PH_3 in eine Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak. Über die chemischen Reaktionen des KPH_2 ist jedoch noch nicht viel bekannt. Nachdem in letzter Zeit die Alkalidiorganylphosphide bequem zugänglich wurden und besonders in der Hand von *Issleib* und Mitarb.² zu vielseitigen Reagentien geworden sind, schien es interessant, mehr über das Kaliumsalz des Phosphins selber zu wissen. Während jedoch die Salze KPR_2 meist z. B. unter KCl -Abspaltung neue El-PR_2 -Bindungen eingehen, dürfte für KPH_2 die Frage der Sekundärvorgänge

¹ A. Joannis, Ann. chim. phys. [8], 7, 101 (1906).

² K. Issleib, Z. Chem. 2, 163 (1962).

bedeutsamer sein. Ein Beispiel dafür ist die von *Amberger* und *Boeters*³ aufgefundene Reaktion

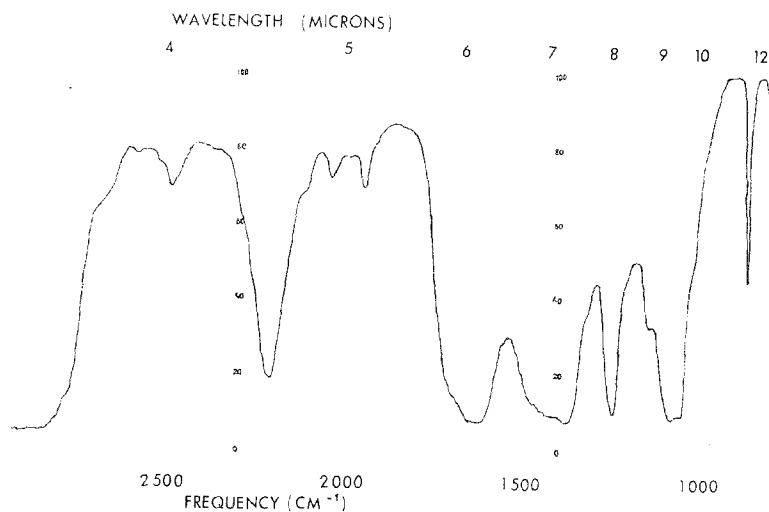


Abb. 1. IR-Spektrum einer KPH_2 -DMF-Lösung

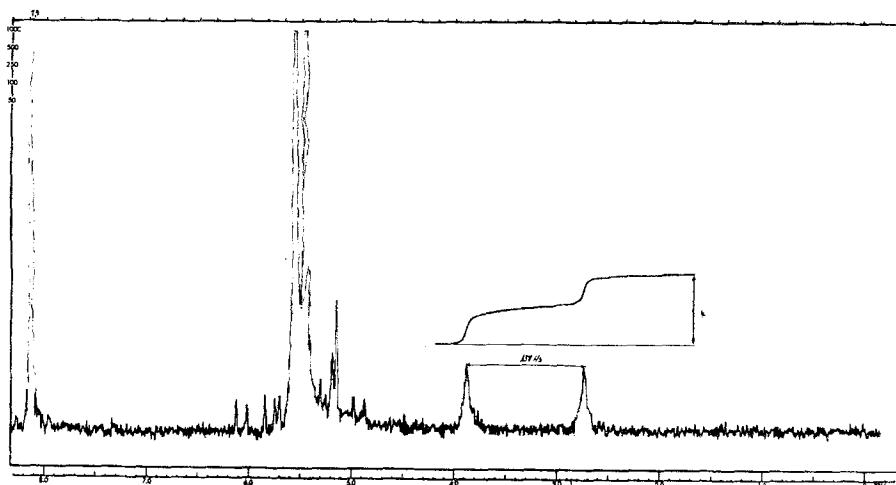


Abb. 2. Protonenresonanzspektrum der KPH_2 -DMF-Lösung

bei der sowohl Bildung als auch Spaltung von P—H-Bindungen stattfinden. Weiterhin beobachtet man häufig die Bildung neuer P—P-Bindungen.

³ *E. Amberger* und *H. Boeters*, *Angew. Chem.* **74**, 32 (1964).

II. KPH_2 -Lösungen

KPH_2 löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch nicht, in Pyridin geringfügig, besser in Tetramethylsulfon und Dimethylacetamid mit gelber Farbe. In Dimethylformamid (*DMF*) beträgt die Löslichkeit sogar 10—15 g/100 ml. Mit Tetramethylsulfon findet nach kurzer Zeit Reaktion unter Trübung und Entfärbung statt. Lösungen

Abb. 3. ^{31}P -Kernresonanzspektrum der KPH_2 -*DMF*-Lösung

in *DMF* sind dagegen unter Licht- und Luft-Abschluß lange haltbar, vorausgesetzt, daß man reines KPH_2 verwendet. Nach *Issleib*² kann bei der Darstellung nach *Joannis* KNH_2 als Nebenprodukt entstehen. Dieses zersetzt *DMF*⁴ und dürfte zu gelegentlichen Trübungen Anlaß geben, die sich aber durch Filtration leicht beseitigen lassen.

Tabelle 1

Kern	Aufspaltung	δ in ppm	J_{P-H} in Hz	Abb.
1H	Dublett	+ 1,12 (<i>TMS</i>)	136,8	2
^{31}P	Triplett	+ 255,3 (85% H_3PO_4)	139,0	3

Aus seiner *DMF*-Lösung läßt sich KPH_2 durch Abziehen des Lösungsmittels unverändert wiedergewinnen. Durch sehr langsames Verdampfen des *DMF* bei nur schwach vermindertem Druck erhält man sogar Einkristalle von KPH_2 , mit deren Hilfe seine Kristallstruktur aufgeklärt wurde⁵.

Im IR-Spektrum (Abb. 1) einer KPH_2 -*DMF*-Lösung beobachtet man eine P—H-Bande bei 2210 cm^{-1} . Die Ergebnisse einer kernmagnetischen Resonanzuntersuchung zeigt Tab. 1.

⁴ R. C. Paul, P. S. Guraya und B. S. Sreenathan, Indian J. Chem. **1**, 335 (1963).

⁵ G. Bergerhoff und E. Schultze-Rhonhof, Acta Cryst. **15**, 420 (1962).

Mit einer von *Muller*⁶ angegebenen Näherungsgleichung läßt sich aus der Verschiebung des P-Signals der Bindungswinkel H—P—H zu 92,7° berechnen (PH_3 : 93,3°⁷).

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ einer KPH_2 -Lösung mit $8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/cm}^3$ beträgt $77,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Vergleicht man damit Literaturwerte für KClO_3 in *DMF* ($\Lambda = 81,9$ bei $c = 3 \cdot 10^{-8}$) und KNO_3 in *DMF* ($\Lambda = 86,4$ bei $c = 8 \cdot 10^{-8}$), so dürfte auch KPH_2 ionogen vorliegen. Infolgedessen reagiert die Lösung mit zahlreichen organischen und anorganischen Chlorverbindungen unter KCl -Abscheidung, was sich vorzüglich konduktometrisch verfolgen läßt. Die dabei häufig entstehenden roten Lösungen sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Man kann das PH_2^- -Ion auch als stark nucleophiles Reagens betrachten, das in der Lage ist, homöopolare Bindungen, z. B.

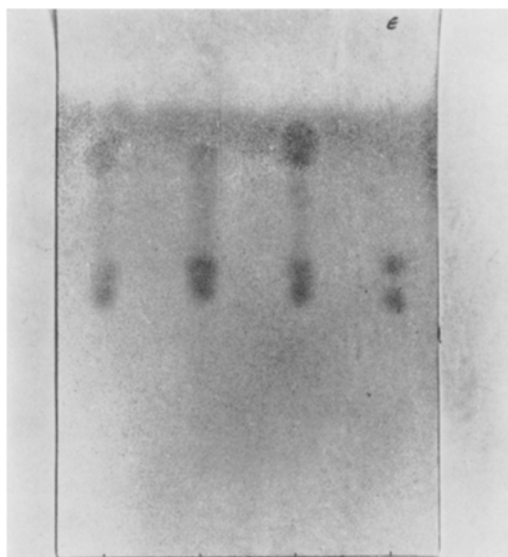


Abb. 4. Saures Chromatogramm der Oxydationsprodukte des KPH_2 (FP = Fällungsprodukt)

in den Elementen Sauerstoff (O_2) und Phosphor (P_4), zu lösen. Auch Schwefel (S_8) reagiert zu tiefgefärbten Lösungen. Bei Überschuß von Schwefel entstehen über violette, blaue und grüne Lösungen schließlich hellgelbe Fällungsprodukte.

III. Reaktion mit Sauerstoff

Läßt man Sauerstoff auf die gelbe KPH_2 -*DMF*-Lösung einwirken, so trübt sie sich schon bei geringsten Spuren. Später tritt völlige Entfärbung ein, es entsteht ein weißer, schleimiger Niederschlag und es entwickelt sich Phosphorwasserstoff. In der getrockneten Fällung findet man praktisch nur Phosphor und Kalium (Wasserstoff und Sauerstoff),

⁶ *N. Muller, P. C. Lauterbur und J. Goldenson, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3557 (1956).*

⁷ *J. R. Parks, J. Amer. Chem. Soc. 79, 757 (1957).*

im abdestillierten *DMF* keinerlei neue Substanz. Die analytischen Bestimmungen sowohl von Phosphor und Kalium als auch der verbrauchten und abgegebenen Gase Sauerstoff und Phosphin ließen keine eindeutigen

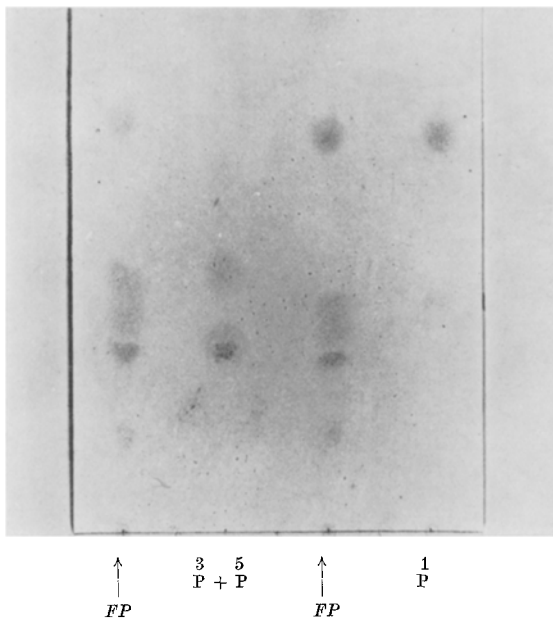


Abb. 5. Ammoniakalisches Chromatogramm der Oxydationsprodukte des KPH_2

Schlüsse zu. Ein röntgenographischer Vergleich zeigte dann, daß außer K_2HPO_3 sicher noch weitere Stoffe vorlagen. Eine Klärung erbrachte eine papierchromatographische Untersuchung der wäßrigen Lösung des

Tabelle 2

Milieu der Laufphase	Einkernige Säuren	Mehrkernige Säuren	Abb.
sauer	5 P	$\begin{matrix} 2 & 4 \\ P-P & P-P \end{matrix}$	4
ammoniakalisch	$\begin{matrix} 1 & 3 & 5 \\ P & P & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4 & 4 \\ P-P & P-P \end{matrix}$	5

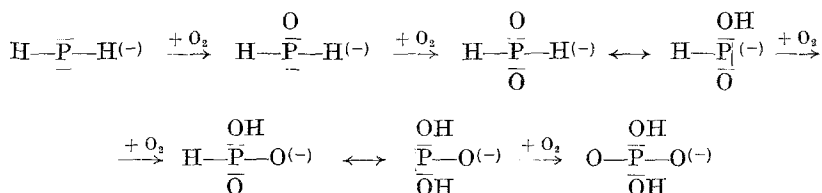
Fällungsproduktes (*FP*) nach *Thilo*⁸ und *Harnisch*⁹. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration von KPH_2 und O_2) wurden praktisch immer nur die Säuren der Tab. 2 gefunden (Nomenklatur nach *Blaser*¹⁰).

⁸ *E. Thilo* und *W. Feldmann*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **298**, 313 (1959).

⁹ *H. Harnisch*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **300**, 261 (1959).

¹⁰ *B. Blaser* und *K. H. Worms*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **300**, 225 (1959).

Leicht verständlich ist die Bildung von Ionen einkerniger Phosphorsäuren auf folgendem Weg:



Die offenbar wie in flüssigem Ammoniak¹¹ auch hier mögliche Tautomerie $\text{H}-\text{P} = \text{H}-\text{O}$ führt sowohl zur Freilegung einer neuen Koordinationsstelle für Sauerstoff als auch zu einer sauren OH-Gruppe, die aus überschüssigem PH_2^- -Ion Phosphin entstehen läßt. Auch die basische Natur des Lösungsmittels kann die Ablösung des H-Ions begünstigen. Reagieren doch PH_3 und PCl_3 in Benzol erst unter Zusatz von *DMF* miteinander zu P_{rot} und $\text{DMF} \cdot \text{HCl}$, das sich durch fraktionierte Kristallisation aus dem Lösungsmittel isolieren läßt. Eine Reaktion zwischen PH_3 und O_2 ist unter den vorliegenden Druck- und Temperatur-Bedingungen nicht zu erwarten¹².

Erstaunlicher ist dagegen das Auftreten mehrkerniger Säuren mit direkter P—P-Bindung im Chromatogramm. Ähnlich wie *Blaser*¹³ kann man eine Reaktion nach Art einer *Arbusow*-Umlagerung annehmen oder mit *Wiberg*¹⁴ den Zerfall der instabilen ersten Oxydationsstufe $\text{H}-\overset{\text{O}}{\text{P}}-\text{H}(-)$

diskutieren, bei der die Gegenwart von Sauerstoff die Kondensation zu polymerem $(\text{PH})_n$ schon auf niederen Stufen stoppt.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, daß im Gegensatz zu verdünnten Lösungen konzentrierte Lösungen des $\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ -Salzes nach längerem Stehen zu Salzen der $\overset{5}{\text{P}}-\text{O}-\overset{5}{\text{P}}$ -Säure oxydiert werden. Möglicherweise liegt eine pH-abhängige Oxydation vor.

Bei einer Konzentration von 50 mg $\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ /ml wird ein pH-Wert von 7,4 gefunden, bei 7 mg $\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ /ml ein solcher von 7,2, der auch im Laufe der Oxydation der konzentrierten Lösung erreicht wird.

¹¹ O. Schmitz-DuMont und H. Reckhard, Z. anorg. allgem. Chem. **294**, 107 (1958).

¹² J. R. Van Wazer: Phosphorus and its compounds, S. 888; Interscience, 1958.

¹³ B. Blaser und K. H. Worms, Z. anorg. allgem. Chem. **300**, 253 (1959).

¹⁴ E. Wiberg und G. Müller-Schiedmayer, Z. anorg. allgem. Chem. **308**, 352 (1961).

IV. Reaktion mit Phosphor

Beim Abbau des P_4 -Moleküls mit Hilfe von KPH_2 lassen sich definierte Abbaustufen fassen, womit sich ein neuer Weg zu den Polyphos-

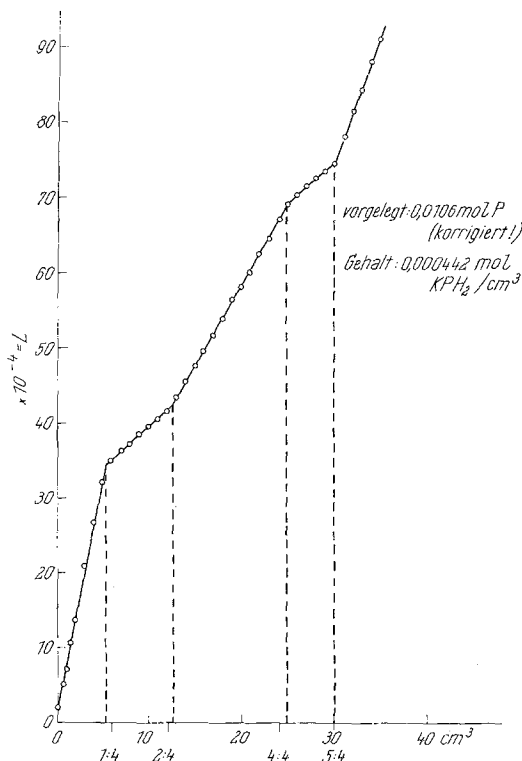


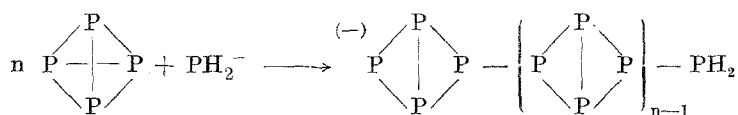
Abb. 6. Konduktometrische Titration von P_4 mit KPH_2 in DMF

phanen eröffnet, deren Darstellung bisher nur über die Synthese versucht worden ist¹⁵.

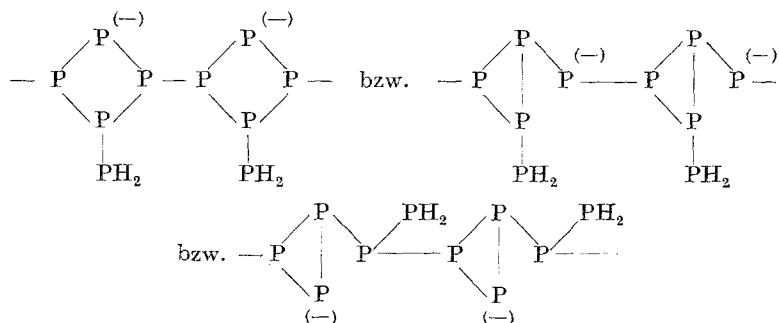
P_4 ist in DMF nur geringfügig löslich, eine KPH_2 — DMF -Lösung vermag jedoch einen Überschuß von 80 Mol P_4 pro 1 KPH_2 mit tieferer Farbe zu lösen. Analog den gelben Polysulfidlösungen beim Abbau von S_8 mit KSH ¹⁶ dürften hier Polyphosphidionen vorliegen, die durch fortgesetzte Aufspaltung und Anlagerung von P_4 -Molekülen mit PH_2^- , $P_5H_2^-$, $P_9H_2^-$ und immer längerkettigen Ionen entstehen.

¹⁵ E. Wiberg, M. von Ghemen und G. Müller-Schiedmayer, *Angew. Chem.* **75**, 815 (1963).

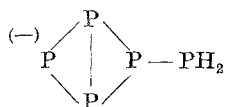
¹⁶ M. Schmidt, *Angew. Chem.* **73**, 394 (1961).



Fügt man weitere PH_2^- -Ionen hinzu, so zeigt die konduktometrische Titrationskurve scharfe Knickpunkte (Abb. 6). Bei der Zusammensetzung KP_5H_2 ist dann entweder die Spannung der Ringe gemindert:



oder es hat ein Abbau des Polyphosphidions zu einem monomeren Pentaphosphidion stattgefunden:



Man kann zeigen, daß bei weiterem Zusatz von KPH_2 die Zahl der möglichen Strukturen immer größer wird. Beim Verhältnis $3 \text{KPH}_2 : 1 \text{P}_4$ ist noch ein einheitliches Heptaphosphid denkbar, später müssen auch Spaltstücke auftreten.

V. Das KP_5H_2

Aus seiner roten Lösung läßt sich KP_5H_2 durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum oder durch Fällen mit Benzol oder Äther als rotbraune, amorphe Substanz isolieren. Die letzten Reste *DMF* (etwa 0,3 Mol pro KP_5H_2) sind allerdings nur sehr schwer zu entfernen. Außer in *DMF* ist KP_5H_2 nur noch in Wasser mit roter Farbe löslich. Die Lösung trübt sich aber bald. Bei Zugabe von OH^- -Ionen wird die Fällung schwarzbraun, bei Gegenwart von H^+ -Ionen gelb. Nach der Oxydation mit Luftsauerstoff gehen die Fällungen langsam in Lösung. Eine chromatographische Auftrennung ergab folgende Säuren: $\overset{1}{\text{P}}$, $\overset{3}{\text{P}}$, $\overset{5}{\text{P}}$, $\overset{2}{\text{P}}\text{---}\overset{4}{\text{P}}$, $\overset{4}{\text{P}}\text{---}\overset{4}{\text{P}}$ und möglicherweise $\overset{4}{\text{P}}\text{---}\overset{3}{\text{P}}\text{---}\overset{4}{\text{P}}$. Da bei der Oxydation des reinen KPH_2 die gleichen Produkte auftraten, ließen sich auf diesem Wege keinerlei Schlüsse auf die Konstitution des KP_5H_2 ziehen. Auch die direkte Oxydation einer

KP₅H₂-Lösung mit Luftsauerstoff oder milder mit Formaldehyd, Aceton, Schwefel und Selen führte zu gelbbraunen Fällungsprodukten, die nach der Hydrolyse das gleiche chromatographische Spektrum lieferten.

Versuche, durch Kondensation des KP₅H₂ mit Alkylhalogeniden zu Alkylphosphanen zu gelangen, ergaben unmittelbar gelbe, amorphe,

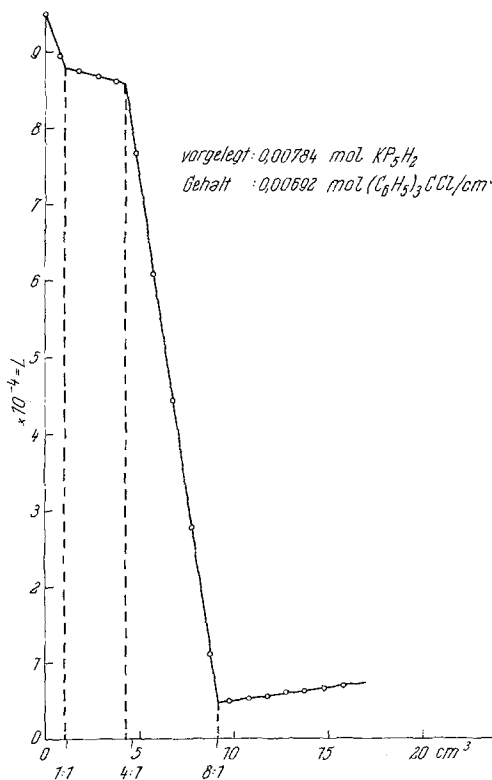


Abb. 7. Konduktometrische Titration von KP₅H₂ mit Ph₃CCl in DMF

offensichtlich hochmolekulare Substanzen. Mit Brombenzol fand keine Reaktion statt, auch nicht auf Zusatz von Cu-Pulver in der Wärme; mit Triphenylmethylchlorid (Ph₃CCl) jedoch ließen sich konduktometrisch mehrere Schritte feststellen (Abb. 7). Fällt man beim Verhältnis Ph₃CCl:KP₅H₂ = 1:1 die tiefviolette Lösung mit Benzol, so findet man neben dem fast schwarzen, nur in DMF wieder löslichen Fällungsprodukt und KCl das gesamte Triphenylmethyl als Triphenylmethan in der Benzol-DMF-Fraktion. Auch hier fand also offensichtlich eine Polymerisation unter Abspaltung von H-Ionen statt.

Obwohl der Substitutionsversuch mit Ph₃CCl nicht den erhofften Erfolg brachte, so war er doch von Bedeutung für den direkten Wasser-

stoffnachweis im KP_5H_2 . Zwar hatten weder PH_3 noch H_2 in wesentlichen Mengen das Reaktionsgefäß verlassen, aber es gelang nicht, ein brauchbares Protonenresonanzspektrum zu erhalten. Ein Grund dafür



Abb. 8. ^{31}P -Kernresonanzspektrum des KP_5H_2 in DMF

ist sicher in der vielfältigen Aufspaltung des Signals durch die 5 resonanzaktiven P-Atome der Umgebung zu sehen. Die Vermutung, das Fehlen des Protonen-Signals sei auf vorhandene Radikale zurückzuführen, widerlegte eine Elektronenresonanzuntersuchung¹⁷. Das ^{31}P -Spektrum (Abb. 8)¹⁸ besteht aus 4 Signalen mit einem Flächenverhältnis A : B : C : D wie etwa 1 : 1 : 2 : 1. Der Abstand der einzelnen Banden untereinander beträgt mehr als 2000 Hz. Da Kopplungskonstanten in dieser Größenordnung beim Phosphor bisher nicht beobachtet worden sind, entsprechen die Signale Phosphoratomen verschiedener Umgebung. PH- und PP-Kopplungen gehen in der Bandbreite verloren. Die genannten Strukturvorschläge sind alle mit diesem Spektrum verträglich, denn sie enthalten vier verschiedene Phosphoratome, von denen eines doppelt so oft auftritt wie die andern. Weitergehende Schlüsse durch Vergleich der chemischen Verschiebung mit berechneten Inkrementen¹⁹ sind bei dreibändigem Phosphor unsicher.

Eine Entscheidung zwischen monomerem oder polymerem Bau sollte aber eine Molekulargewichtsbestimmung ermöglichen. Nach der isopiestic Methode (Vergleichssubstanz: Ph_3P) ergab sich ein Wert von 171. Für ein monomeres Pentaphosphid mit dem ber. Molekulargewicht 195,7 errechnet sich daraus ein Dissoziationsgrad von 28%. Polymere Ionen können einen Meßwert von 171 nur ergeben, wenn wesentlich höhere Dissoziationsgrade vorliegen. Da diese kaum zu erwarten sind, scheint die Existenz eines Pentaphosphids ausreichend gestützt.

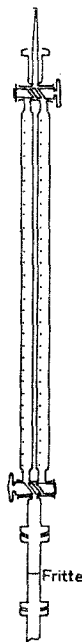


Abb. 9. Doppelburette

¹⁷ Die Untersuchung führte freundlicherweise Herr Prof. *K. H. Hausser* (Heidelberg) durch.

¹⁸ Um die Spektren bemühten sich Herr Dr. *J. K. Van Wazer* und Herr Dr. *E. Fluck* (Heidelberg).

¹⁹ Dissertation *F. Knoll*, Universität Bonn, 1965.

Wie zahlreich die Strukturmöglichkeiten im Bereich der Polyphosphane sein können, hat neben *Wiberg*¹⁵ auch *Baudler*²⁰ gezeigt. Die rote Farbe, die unsere Verbindungen im Gegensatz zu den farblosen, bisher dargestellten Polyphosphanen zeigen, dürfte mit der negativen Ladung am Phosphor in Zusammenhang stehen²¹.

VI. Experimentelle Angaben

KPH₂ wurde nach *Joannis*¹ durch Einleiten von PH₃ in eine Lösung von K in flüss. NH₃ hergestellt. Das Kalium wurde vor der Verwendung filtriert und bei quantitat. Umsätzen in Glaskugeln eingeschmolzen, PH₃ aus AlP und H₂SO₄ in alkohol. Suspension mit CuCl als Katalysator entwickelt²². Ein Massenspektrum des Gases zeigte keinerlei P₂H₄-Anteile. Arbeitet man mit einem lebhaften PH₃-Strom, so erhält man nach Abdampfen des NH₃ ein rein weißes Produkt, das sich in DMF mit gelber Farbe klar löst. DMF wurde, um es sauerstofffrei zu machen, unter N₂ 2mal an einer Kolonne über P₂O₅ rektifiziert. Für die Aufbewahrung und Handhabung der stark luftempfindlichen Lösungen bewährte sich eine Doppelbürette (Abb. 9) mit 2 Hähnen und Flansschliffen.

Zur Papierchromatographie wurden die Papiere 2040 a (ausgewaschen) von Schleicher & Schüll benutzt. Als Laufmittel fanden vor allem folgende Gemische Verwendung:

I (sauer)		II (ammoniakal.)	
70 ml	Isopropylalkohol	30 ml	Isopropylalkohol
10 ml	Wasser	39 ml	Wasser
0,3 ml	25proz. NH ₃	1 ml	25proz. NH ₃
20 ml	20proz. Trichloressigsäure	30 ml	Äthanol (absol.)

Die Laufzeiten lagen zwischen 12 und 18 Stdn. Entwickelt wurde mit Ammonmolybdat²³ und Zinn(II)-chlorid²⁴, wobei die Chromatogramme un-

Tabelle 3

Anion	R _f im sauren Laufmittel	R im ammoniakal. Laufmittel
¹ P	0,74	0,93
³ P	0,80	0,51
⁵ P	0,74	0,40
² P— ⁴ P	0,53	0,45
⁴ P— ⁴ P	0,50	0,20

²⁰ M. Baudler, Naturwiss. **53**, 345 (1965).

²¹ K. Issleib und K. Kreck, Z. anorg. allgem. Chem. **328**, 69 (1964).

²² G. Quesnel, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **253**, 1450 (1961).

²³ C. S. Hanes und F. A. Isherwood, Nature **164**, 1107 (1949).

²⁴ Chromatographie, herausgeg. von E. Merck, Darmstadt.

mittelbar anschließend photographiert werden mußten, ehe sich auch der Untergrund färbte.

Die Darstellung der Vergleichssubstanzen erfolgte nach bekannten Methoden^{25, 26, 27}, das Natrium-Salz der $\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ -Säure stellte Herr Prof. *Blaser* zur Verfügung.

Für den Abbau mit KPH_2 wurde der weiße Phosphor nach *Krebs*²⁸ mit schwefelsaurer Dichromatlösung in geschmolzenem Zustand gereinigt und anschließend mit trockenem *DMF* gewaschen. Auch die Einwaage wurde unter *DMF* vorgenommen. Trotzdem dürften immer anoxydierte Stellen vorhanden sein, die bei der Reaktion mit KPH_2 geringfügige Mengen PH_3 entstehen ließen.

Die Analyse des amorphen roten Körpers aus der Umsetzung $\text{KPH}_2 + \text{P}_4 = 1:1$ ergab: 18,0% K, 68,6% P, 5,75% C, 1,69% H, 2,24% N; K:P:C:H:N = 3:14:4:10:1 = $3 \text{KP}_5\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$. Das Vorliegen von *DMF* bewies das IR-Spektrum mit Hilfe eines KBr-Preßlings.

Die Molekulargewichtsbestimmung²⁹ erfolgte in einer abgeschmolzenen Apparatur unter Vak. mit *DMF* als Lösungsmittel. Ein konstantes Volumenverhältnis des Lösungsmittels in beiden Schenkeln wurde erst nach 3 Monaten erreicht.

Die Arbeit förderte in dankenswerter Weise die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und nicht zuletzt Herr Prof. *Schmitz-DuMont*, der großzügig Institutsmittel zur Verfügung stellte.

²⁵ *M. Eber* und *K. Karlowa*, Coll. Czech. Chem. Comm. **24**, 1389 (1959).

²⁶ *G. Brauer*, Handb. präp. anorg. Chem., Band I, S. 796; Ferd. Enke Stuttgart 1960.

²⁷ *Th. Salzer*, Ann. Chem. **187**, 322 (1887).

²⁸ *H. Krebs*, Z. anorg. allgem. Chem. **278**, 274 (1955).

²⁹ *R. Signer*, Ann. Chem. **478**, 246 (1930).